

PAT-NO: JP406136448A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06136448 A

TITLE: PRODUCTION OF GRAIN-ORIENTED SILICON STEEL SHEET

----- KWIC -----

Abstract Text - FPAR (1):

PURPOSE: To provide a grain-oriented silicon steel sheet high in magnetic flux density and extremely low in core loss by obtaining a high magnetic flux density material by finish annealing, simultaneously smoothening (mirror-finishing) the surface of the steel sheet and smoothening the movement of the magnetic domains to obtain ultra-low iron loss.

Abstract Text - FPAR (2):

CONSTITUTION: A hot rolled silicon steel strip constituted of 2 to 4.8% Si, 0.08 to 0.05% acid soluble Al and  $\leq 0.01\%$  N is cold-rolled, is subjected to decarburization annealing and is thereafter coated with a separation agent for annealing essentially consisting of alumina and contg. a rust preventive. Its temp, is raised to 920 to 1150 $^{\circ}$ C at  $\geq 50^{\circ}$ C/Hr in a neutral or reducing atmosphere, and it is held to the same temp. for  $\geq 5$ hr. For improving its magnetic flux density, the means of removing an oxidized film formed on the surface of the steel sheet at the time of the decarburization annealing, of executing nitriding by ammonia and strengthening the inhibitor or the like are effective. In this way, the grain-oriented silicon steel sheet having a mirror face and extremely high in magnetic flux density can be obtd. by the process close to the conventional producing method for a grain-oriented silicon steel sheet to obtain the ultra-low iron loss material.

Title of Patent Publication - TTL (1):

PRODUCTION OF GRAIN-ORIENTED SILICON STEEL SHEET

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-136448

(43)公開日 平成6年(1994)5月17日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 1 D 8/12		B		
1/70		B		
9/46		A		
C 2 2 C 38/00	3 0 3	U		
38/06				

審査請求 未請求 請求項の数9(全 10 頁)

(21)出願番号 特願平4-287404

(22)出願日 平成4年(1992)10月26日

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 長島 武雄

富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技

術開発本部内

(72)発明者 山崎 修一

富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技

術開発本部内

(72)発明者 藤井 浩康

富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技

術開発本部内

(74)代理人 弁理士 茶野木 立夫 (外1名)

最終頁に続く

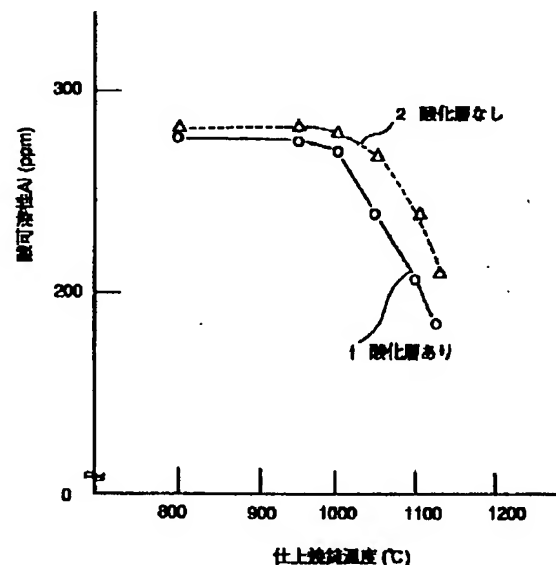
(54)【発明の名称】 方向性珪素鋼板の製造方法

(57)【要約】

【目的】 磁束密度が高く、鉄損が極めて低い方向性珪素鋼板を提供する。この手段として、仕上げ焼鈍で、高磁束密度材料を得ると同時に、鋼板表面を平滑(鏡面)化し、磁区の動きをスムーズ化し、超低鉄損を得る。

【構成】 Si: 2~4.8%、酸可溶性Al: 0.08~0.05%、N: 0.01%以下の熱延珪素鋼帯を冷延し、脱炭焼鈍した後アルミナを主体とし防錆剤を含む焼鈍分離剤を塗布し、中性あるいは還元性雰囲気中で50℃/hr以上で920~1150℃に昇温し、この温度で、5時間以上保持する。磁束密度向上のため、脱炭焼鈍時鋼板表面に生ずる酸化膜を除去すること、アンモニアにより窒化してインヒビターを強化すること等が有効である。

【効果】 通常方向性珪素鋼板の製造方法に近い工程で、鏡面かつ磁束密度の極めて高い方向性珪素鋼板が得られ、超低鉄損材料が提供される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Si: 2.0~4.8重量%、  
酸可溶性Al: 0.008~0.05重量%、  
N≤0.010重量%、  
残部Fe及び不可避免の不純物からなる珪素熱延鋼帯を必要に応じて焼鈍した後、1回または中間焼鈍を挟む2回以上の冷間圧延を行い、所定の板厚とし、次いで一次再結晶焼鈍を行った後焼鈍分離剤を塗布し、仕上げ焼鈍を施す方向性珪素鋼板の製造方法において、一次再結晶焼鈍後、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（アルミナ）を主成分とし、防錆剤を含む焼鈍分離剤を塗布し、仕上げ焼鈍雰囲気を中性あるいは、還元性雰囲気とし、昇温速度を50℃/Hr以上で920~1150℃まで昇温し、該温度で5時間以上保持することを特徴とする方向性珪素鋼板の製造方法。

【請求項2】 Si: 2.0~4.8重量%、  
酸可溶性Al: 0.008~0.05重量%、  
N≤0.010重量%、  
残部Fe及び不可避免の不純物からなる珪素熱延鋼帯を必要に応じて焼鈍した後、1回または中間焼鈍を挟む2回以上の冷間圧延を行い、所定の板厚とし、次いで一次再結晶焼鈍を行った後焼鈍分離剤を塗布し、仕上げ焼鈍を施す方向性珪素鋼板の製造方法において、一次再結晶焼鈍後、同焼鈍工程で生じる鋼板表面の酸化膜を除去し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（アルミナ）を主成分とし、防錆剤を含む焼鈍分離剤を塗布し、仕上げ焼鈍雰囲気を中性あるいは、還元性雰囲気とし、昇温速度を50℃/Hr以上で920~1150℃まで昇温し、該温度で5時間以上保持することを特徴とする方向性珪素鋼板の製造方法。

【請求項3】 Si: 2.0~4.8重量%、  
酸可溶性Al: 0.008~0.05重量%、  
N≤0.010重量%、  
残部Fe及び不可避免の不純物からなる珪素熱延鋼帯を必要に応じて焼鈍した後、1回または中間焼鈍を挟む2回以上の冷間圧延を行い、所定の板厚とし、次いで一次再結晶焼鈍を行った後焼鈍分離剤を塗布し、仕上げ焼鈍を施す方向性珪素鋼板の製造方法において、一次再結晶焼鈍後、アンモニアによる窒化処理を行い、しかる後、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（アルミナ）を主成分とし、防錆剤を含む焼鈍分離剤を塗布し、仕上げ焼鈍雰囲気を中性あるいは、還元性雰囲気とし、昇温速度を50℃/Hr以上で920~1150℃まで昇温し、該温度で5時間以上保持することを特徴とする方向性珪素鋼板の製造方法。

【請求項4】 Si: 2.0~4.8重量%、  
酸可溶性Al: 0.008~0.05重量%、  
N≤0.010重量%、  
残部Fe及び不可避免の不純物からなる珪素熱延鋼帯を必要に応じて焼鈍した後、1回または中間焼鈍を挟む2回以上の冷間圧延を行い、所定の板厚とし、次いで一次再結晶焼鈍を行った後焼鈍分離剤を塗布し、仕上げ焼鈍を施す方向性珪素鋼板の製造方法において、一次再結晶焼

鈍後、アンモニアによる窒化処理を行い、しかる後、一次再結晶焼鈍工程で生じる鋼板表面の酸化膜を除去し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（アルミナ）を主成分とし、防錆剤を含む焼鈍分離剤を塗布し、仕上げ焼鈍雰囲気を中性あるいは、還元性雰囲気とし、昇温速度を50℃/Hr以上で920~1150℃まで昇温し、該温度で5時間以上保持することを特徴とする方向性珪素鋼板の製造方法。

【請求項5】 鋼板表面の酸化膜を除去する方法を酸洗とすることを特徴とする請求項2または4記載の方向性珪素鋼板の製造方法。

【請求項6】 鋼板表面の酸化膜を除去する方法をフッ酸を混入した酸で酸洗することを特徴とする請求項2または4記載の方向性珪素鋼板の製造方法。

【請求項7】 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（アルミナ）を主成分とし、防錆剤を含む焼鈍分離剤の防錆剤を水溶性防錆剤とし、水スラリー塗布とすることを特徴とする請求項1~6記載の方向性珪素鋼板の製造方法。

【請求項8】 昇温時の雰囲気中N<sub>2</sub>を5%以上とすることを特徴とする請求項1~7記載の方向性珪素鋼板の製造方法。

【請求項9】 仕上げ焼鈍雰囲気を中性あるいは、還元性雰囲気とし、昇温速度を50℃/Hr以上で920~1150℃まで昇温し、昇温中あるいは該温度に到達時、雰囲気中のN<sub>2</sub>%を以前のN<sub>2</sub>%より高くして、該温度で5時間以上保持することを特徴とする請求項1~8記載の方向性珪素鋼板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、磁束密度が高く鉄損が極めて低い方向性珪素鋼板（以下方向性電磁鋼板と云う）の製造方法に関するものである。特に、二次再結晶工程（仕上げ焼鈍工程）で、その鋼板表面にフォーステライト（以下、グラスと云う）被膜を形成させないかあるいは、サーマルエッチングにより鋼板表面を鏡面とした状態で同工程を完了させ、その後、磁区細分化、張力コーティング等の処理を行い、鉄損特性の改善を図ろうとするものである。

## 【0002】

【従来の技術】方向性電磁鋼板は、電気機器の磁気鉄芯として多用され、エネルギーロスを少なくすべく、改善が繰り返されてきた。方向性電磁鋼板の鉄損を低減する手段として、仕上げ焼鈍後の材料表面にレーザービームを照射し、局部歪を与え、それによって磁区を細分化して鉄損を低下させる方法が、例えば特開昭58-26405号公報に開示されている。また局部歪は、通常行われる加工後の応力除去焼鈍（歪取り焼鈍）によって除去されるので、磁区細分化効果が消失する。

【0003】この改善策、すなわち応力除去焼鈍しても磁区細分化効果が消失しない手段が、例えば、特開昭62-8617号公報に開示されている。さらに鉄損値の

低減を図るためには、鋼板表面近傍の磁区の動きを阻害する地鉄表面の凹凸を取り除くこと（平滑化）が重要である。平滑化の最も高いレベルが鏡面である。仕上げ焼鈍後の材料表面を平滑化（鏡面化）する方法としては、特開昭64-83620号公報に開示されている化学研磨、電解研磨等がある。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来、鋼板表面を鏡面化（平滑化）する方法としては、前記化学研磨、電解研磨の他にブラシ研磨、サンドペーパー研磨、研削等の化学的あるいは物理的方法がある。しかしながら、これらの方法は、小試片、少量の試料を作るには適するが、工業的に多量生産される金属ストリップ等の表面鏡面化（平滑化）のためには、諸々の困難を伴う。

【0005】最も平滑化できるとされる化学的方法、すなわち、化学研磨においては、薬剤濃度管理、排水処理等の環境問題、また物理的方法においては、工業的に大きな面積を持つ表面を同一基準で平滑化（鏡面化）することは、極めて困難である。本発明は、これらの問題を排して、工業的生産規模で磁気特性の優れた方向性電磁鋼板の表面を鏡面化あるいは平滑化する方法を提供することを目的とする。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明においては、仕上げ焼鈍工程で同時に目的を達成しようとするものである。すなわち、二次再結晶の方位を制御し、極度に高い磁束密度を得、かつ鏡面あるいは平滑表面を得ようとするものである。

【0007】本発明の特徴とするところは、前記するように仕上げ焼鈍時に鏡面あるいは平滑表面を得るところにある。すなわち、通常行われているMgOを主体とする焼鈍分離剤を用いず、 $Al_2O_3$ を主体とするSiO<sub>2</sub>と反応しにくい物質を焼鈍分離剤として用いて、仕上げ焼鈍し、高い磁束密度の方向性電磁鋼板を得ると同時に鋼板の表面にグラス（フォステライト）被膜を形成させずに、金属表面を露出させた状態で二次再結晶させ、同時に、サーマルエッチングにより金属表面を鏡面あるいは平滑化することを特徴とする。

【0008】その手段は、Si：2.0～4.8重量％、酸可溶性Al：0.008～0.05重量％、N≤0.010重量％、残部Fe及び不可避の不純物からなる珪素熱延鋼帯を必要に応じて焼鈍した後、1回または中間焼鈍を挟む2回以上の冷間圧延を行い、所定の板厚とし、次いで一次再結晶焼鈍を行った後焼鈍分離剤を塗布し、仕上げ焼鈍を施す方向性珪素鋼板の製造方法において、一次再結晶焼鈍後、 $Al_2O_3$ （アルミナ）を主成分とし、防錆剤を含む焼鈍分離剤を塗布し、仕上げ焼鈍雰囲気を中性あるいは、還元性雰囲気とし、昇温速度を50℃/Hr以上で920～1150℃まで昇温し、該温度で5時間以上保持することである。

【0009】また本発明は一次再結晶焼鈍後、該焼鈍工程で生ずる鋼板表面の酸化膜を除去し、次いで、 $Al_2O_3$ （アルミナ）を主成分とし、防錆剤を含む焼鈍分離剤を塗布し、仕上げ焼鈍雰囲気を中性あるいは、還元性雰囲気とし、昇温速度を50℃/Hr以上で920～1150℃まで昇温し、該温度で5時間以上保持することである。

【0010】さらに一次再結晶焼鈍後、アンモニアによる窒化処理を行い、インヒビターを強化して、しかる後、 $Al_2O_3$ （アルミナ）を主成分とし、防錆剤を含む焼鈍分離剤を塗布し、仕上げ焼鈍雰囲気を中性あるいは、還元性雰囲気とし、昇温速度を50℃/Hr以上で920～1150℃まで昇温し、該温度で5時間以上保持することである。

【0011】さらに一次再結晶焼鈍後、アンモニアによる窒化処理を行い、しかる後、一次再結晶焼鈍工程で生じる鋼板表面の酸化膜を除去し、 $Al_2O_3$ （アルミナ）を主成分とし、防錆剤を含む焼鈍分離剤を塗布し、仕上げ焼鈍雰囲気を中性あるいは、還元性雰囲気とし、昇温速度を50℃/Hr以上で920～1150℃まで昇温し、該温度で5時間以上保持することである。

【0012】また鋼板表面の酸化膜を除去する方法を酸洗とし、特にフッ酸を混入した酸で酸洗することも有効である。水溶性防錆剤を含む $Al_2O_3$ （アルミナ）を主成分とする焼鈍分離剤を用いることで、水スラリー塗布時、製品の表面はさらに平滑化する。

【0013】さらに高磁束密度を狙う場合には、920～1150℃の保持完了まで仕上げ焼鈍雰囲気を窒素：5%以上とすること、仕上げ焼鈍雰囲気を中性あるいは、還元性雰囲気とし、昇温速度を50℃/Hr以上で920～1150℃まで昇温し、昇温中あるいは該温度に到達時、雰囲気中のN<sub>2</sub>%を以前のN<sub>2</sub>%より高くして、該温度で5時間以上保持することが有効である。

【0014】なお、サーマルエッチングとは、中性あるいは還元性雰囲気中で、鋼板を高温で保持した時に、熱運動により表面の金属原子が移動し、表面が平滑化する現象をいう。

【0015】以下、本発明について詳細に説明する。本発明者等は、仕上げ焼鈍中のインヒビター劣化の律速過程を詳しく調査したところ、熱延鋼板成分にAlを含む場合には鋼板界面におけるAlの酸化過程が最大の因子であり、一次再結晶焼鈍時生ずる鋼板表面の酸化層がインヒビターの劣化に大きく関与していることを見出した。

【0016】本発明者等は、仕上げ焼鈍中のインヒビター劣化の律速過程を詳しく調査したところ、鋼板界面におけるAlの酸化過程が最大の因子であり、一次再結晶焼鈍時生ずる鋼板表面の酸化層がインヒビターの劣化に大きく関与していることを見出した。

【0017】Si：3.3重量％、酸可溶性Al：0.

0.28重量%、N:0.008重量%、Mn:0.14重量%、S:0.007重量%、C:0.05重量%、残部Fe及び不可避免的不純物からなる珪素熱延鋼帯を1100℃で2分間焼鈍した後、冷間圧延し、0.23mm厚とした。これらの冷延板を、脱炭を兼ねるために湿水雰囲気とした焼鈍炉で800℃で2分間焼鈍し、一次再結晶させた。次に二次再結晶を安定化させるためにアンモニア雰囲気中で窒化処理を行い、全窒素量を180ppmとし、インヒビターを強化した。

【0018】その後、①そのまま、及び②0.5%フッ酸-5%硫酸混合溶液で酸洗した2種の材料にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を静電塗布し、100%H<sub>2</sub>雰囲気で、15℃/Hrの昇温速度を保ちながら仕上げ焼鈍を行った。

【0019】仕上げ焼鈍中のインヒビター（AlN、(Al, Si)N等）を調べたところ、図1に示すように、一次再結晶焼鈍時鋼板表面に生ずる酸化層を有する①の材料は、酸化層のない②の材料に比べて、インヒビター強度が早く劣化することが分かった。すなわち、一次再結晶焼鈍時鋼板表面に生ずる酸化層を除去すれば、高温まで強いインヒビター強度が保持できるのである。

【0020】鋼板中の酸可溶性Alは、仕上げ焼鈍中でSiO<sub>2</sub>を主体とする酸化層から酸素を取りAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等となって酸化層中に析出する。従って鋼板中の酸可溶性Alは、減少していく。なお、図1では、インヒビター強度として鋼中酸可溶性Al濃度を示したが、Alは、AlN、(Al, Si)N等の化合物（析出物）を形成して、インヒビターとなっているので、酸可溶性Al量がインヒビター強度を示す指標と考えてよい。

【0021】さらに、本発明者等は、インヒビター劣化の律速過程を詳しく調査したところ、前記の鋼板界面におけるAlの酸化以外に鋼中窒素及び焼鈍雰囲気中の窒素量にも影響されることが分かった。なお、焼鈍雰囲気中の窒素量は鋼板界面を通して鋼中の窒素量を増加させているものであり、その効果は、当初から鋼中に入っている窒素と同じである。

【0022】鋼中窒素及び焼鈍雰囲気中の窒素は、AlN等の析出物を増加させてAlを固定しAlの鋼板界面への移動を少なくするために、Alの酸化が抑制されるのである。

【0023】従って、仕上げ焼鈍中の鋼中酸可溶性Al量は、窒素分圧の高い方が、劣化は少なく、高温までインヒビターは強い。

【0024】本発明の主旨とするところの一つである高い磁束密度を得るためには、インヒビターは、強い方がよいのであるが、強く一定に維持されることが望ましい。これは、二次再結晶開始から終了まで方位のよい結晶（GOSS粒）のみを成長させるためであり、二次再結晶開始から終了までにインヒビターが弱体化すると方位の悪い粒まで成長し、製品鋼板の磁束密度が下がる。

【0025】インヒビターであるAlNの溶解度は、当

然ながら鋼板温度の上昇と共に大きくなり、必然的にインヒビターは劣化する。この方策として、温度が上昇するに従い窒素の分圧を上げて鋼板中の窒素量を増やし析出物としてのAlNを一定に維持することが望ましい。しかしながら本発明の主旨とするところの一つである鏡面を得るには、窒素分圧があまり高くなり過ぎてはいけない。

【0026】インヒビターを一定の強さで二次再結晶させるという点でAlNの溶解度が変化しない、すなわちインヒビター強度が変わらない一定温度での二次再結晶は、極めて有効である。前記するように、AlNの溶解度は、一定温度に保持すれば変わらないが、酸可溶性Alは雰囲気中の酸素あるいは、鋼板表面のAlより酸素親和性の小さい元素の酸化物より酸素をとり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>となって減少していき、インヒビターは劣化する。従って、この場合も、窒素分圧を上げてAlNの溶解を抑え、酸可溶性Alの減少を抑制しなければならない。

【0027】仕上げ焼鈍における二次再結晶可能な温度までの昇温速度は、高速であればあるほどインヒビターの劣化が少なく好都合であった。昇温速度15℃/Hr未満では、インヒビターの劣化が著しく二次再結晶時に必要なインヒビターが確保されず、十分な二次再結晶が得られず鋼板の磁束密度（B<sub>8</sub>）は、低目であった。本発明の主旨の一つである高い磁束密度を得るという点では、50℃/Hr以上の昇温速度が必要であった。

【0028】二次再結晶させるために一定の温度で保持することは、高い磁束密度を得るためには有効である。これは、インヒビターの劣化を防止して適度なインヒビター強度で二次再結晶させるものである。この温度は、920℃未満では、二次再結晶完了までの時間が長くなり過ぎて実用的でなくなる。また、1150℃超では、インヒビター劣化が著しくなり過ぎて二次再結晶完了まで必要なインヒビターを確保できない。

【0029】二次再結晶させるための保持時間は5時間以上必要で、これより短い時間では保持時間内に完了しない。該保持温度に到達したとき、あるいは温度の上昇に伴い、前記するようにインヒビターの劣化を抑え、インヒビター強度を一定にするために窒素分圧を昇温時より高くする。

【0030】ただし、窒素分圧は、高くすれば高いほどよいというものではない。あまり高くするとインヒビターが強くなり過ぎて二次再結晶完了までに時間が掛かり過ぎることや二次再結晶しない等の不都合を生ずる。昇温時の窒素分圧にリンクして該温度保持時の窒素分圧を上げなければならない。なお、二次再結晶完了後、純化及び鋼板表面の鏡面化を完全にするために水素濃度を上げ、1200℃付近で数時間保持することは、極めて有効である。

【0031】本発明における鋼成分は、Si:2.0~4.8重量%、酸可溶性Al:0.008~0.05重

量%、 $N \leq 0.010$ 重量%、残部Fe及び不可避免的不純物からなるその他インヒビター構成元素として、Mn, S, Se, Sb, P, B, Sn, Bi, Nb, Ti, Mo, Cu等の1種あるいは2種以上を添加しても差し障りない。

【0032】Siは、電気抵抗を高め鉄損を下げるうえで重要であるが、4.8%超では、冷間圧延時に割れ易くなる。一方、2.0%未満では、電気抵抗が低く鉄損を下げるうえで問題がある。

【0033】次にインヒビター構成元素について述べる。酸可溶性Alは、インヒビター構成元素として重要であり、窒素、珪素等と化合して、 $AlN$ 、 $(Al, Si)N$ 等の析出物を作りインヒビターの役割を果たす。インヒビター強度の面、すなわち、磁束密度が高くなる範囲として、0.008~0.05重量%である。

【0034】窒素は、0.010重量%超では、プリスターと呼ばれる空孔を鋼板中に生ずるので、この範囲が最適である。その他インヒビター成分としてはMn: 0.03~0.40重量%、S: 0.01~0.05重量%、Se: 0.01~0.10重量%、Sb: 0.01~0.10重量%の範囲で添加してもよい。さらにSn, Bi, Nb, Ti, P, Mo, Cu等がインヒビター構成あるいは、補助元素として用いられる。なお、炭素は0.085重量%以下が望ましい。

【0035】発明者等は焼鈍分離剤塗布から仕上げ焼鈍の昇温開始までの鋼板表面状態と、仕上げ焼鈍完了後の鋼板表面状態との関係を詳しく調べた結果を見出した。すなわち、焼鈍分離剤塗布から仕上げ焼鈍の昇温開始までの鋼板表面に錆が発生すると、仕上げ焼鈍後の鋼板の平滑（鏡面）度が悪くなることである。この錆は一般にいわゆる赤錆であり、三価の水酸化鉄で、赤みを帯びている。特に、水スラリー塗布の場合現れ易い。

【0036】この鋼板表面上の錆が仕上げ焼鈍工程中、鋼板表面で還元され、鋼板表面上に点状に散在し、通常の仕上げ焼鈍時間では平滑化が不十分で、製品（仕上げ焼鈍後）の表面平滑度が悪くなると推定される。図2は、仕上げ焼鈍前に鋼板表面に①錆が発生した鋼板及び、②錆の発生のない鋼板を仕上げ焼鈍し、焼鈍後鋼板表面を光触針式粗度計で測定した結果である。

【0037】仕上げ焼鈍前に錆の発生のない鋼板は極めて平滑である。この平滑度の向上は、前記するように、磁気特性、すなわち鉄損特性の向上となる。

【0038】発明者等は錆の焼鈍分離剤塗布から仕上げ焼鈍の昇温開始までに鋼板表面に錆が発生しない方法について検討し、 $Al_2O_3$ （アルミナ）を主体とする焼鈍分離剤に、防錆剤を添加することが有効であることを見出した。さらに、水スラリー塗布の場合は水溶性防錆剤を添加することが極めて有効であることを見出した。

【0039】粉体塗布、例えば、静電塗布は仕上げ焼鈍炉内に水分を持ち込まない方法として優れているが、通

常用いられているMgOを主体とする焼鈍分離剤の塗布方法に比べて、塗布装置の煩雑さ、設備費、粉末飛散による作業環境の悪化等の不都合がある。発明者等は、MgOを主体とする焼鈍分離剤の塗布方法と同じ方法、すなわち水スラリーで塗布することを検討した。

【0040】このとき、錆が発生しやすいが水溶性防錆剤を用いることにより、錆発生を防止することができた。防錆剤には防錆油、水溶性防錆剤、気化性防錆剤があるが、防錆油は、油すなわち、炭素が多く、仕上げ焼鈍時浸炭の危険があり、あまり適当でない。

【0041】水溶性防錆剤には無機系と有機系があり、前者には、クロム酸、クロム酸塩、亜硝酸塩、珪酸塩等があり、後者には各種のアミン類、キレート剤等がある。気化性防錆剤としては、亜硝酸ジシクロヘキシルアンモニウム、亜硝酸の有機エステル、モノエタノールアミン炭酸塩等がある。焼鈍分離剤を粉体塗布、例えば、静電塗布する場合は、気化性防錆剤を用い、水スラリー塗布の場合は、水溶性防錆剤を用いる方がよい。

【0042】その添加量は0.001%位から効果を示し、好ましくは0.01%以上が必要である。また、その上限は添加物元素による不都合、例えば、Naによるアルミナの焼結促進等が生じない範囲：10%以下がよい。なお、アルミナを主成分とする焼鈍分離剤に若干のCaO等のシリカと反応しにくい物質等を添加しても差し障りない。

【0043】以下、実施条件について述べる。一次再結晶焼鈍時、鋼板表面にできる酸化層は、仕上げ焼鈍時に次の二つに影響する。すなわち、①前記するようにインヒビター強度を弱め、十分な磁束密度が得られない、②製品の表面の平滑度が不十分で、磁気特性に悪影響を与え、極限の磁気特性が出にくい。従って、究極の磁気特性を得るためには、一次再結晶焼鈍時、鋼板表面にできる酸化層を除去することが望ましい。除去する方法としては、機械研磨、例えば、ブラシ研磨、サンドペーパー研磨、研削等があり、本目的には有効であるが、工業上種々の困難を伴いあまり実用的でない。

【0044】本発明者等は、酸洗による方法が極めて有効であることに気付いた。これは、熱延鋼帯あるいは鋼板等の連続酸洗ラインが既に実用化されているからである。また、酸洗液（酸洗溶液）としては、塩酸、硫酸、硝酸等の鉱酸が有効であるが、鋼板表面にできる酸化層は、主に $SiO_2$ を主体とした酸化物であるために塩酸、硫酸、硝酸等の鉱酸だけでは酸洗しにくい。これらの酸にフッ酸を混合すると極めて効率的、すなわち、高速で酸化層を除去することができる。

【0045】一次再結晶焼鈍後から仕上げ焼鈍前にアンモニアにより窒化処理を行い、インヒビターを強化することは有効である。これは、一次再結晶完了時のインヒビター強度では、二次再結晶のためには不十分で、また仕上げ焼鈍中の窒素分圧を上げてインヒビターを強化あ

るいは劣化防止しても二次再結晶時に十二分なインヒビターを確保できない。このため一般にアンモニア処理によるインヒビター強化が、磁気特性を向上させる。

【0046】二次再結晶進行時に必要なインヒビターを確保するために昇温時に焼鈍雰囲気中に窒素ガスを5%以上95%以下入れるのが望ましいが、水素ガス100%でもよい。なお、窒素ガス5%未満では、インヒビターの強化あるいは劣化防止には効果が薄い。窒化物をインヒビターとしない場合は窒素分圧の効果は薄い。

【0047】なお、中性あるいは還元性雰囲気とは、窒素、酸素、水分、水素、アルゴン等の不活性ガスの内から1種あるいは2種以上のガスの混合物で珪素の酸化還元に対して中性あるいは還元性であるガス組成をいう。一般に電磁鋼板の仕上げ焼鈍では、窒素及び水素ガスが用いられるので、この両ガスの0%から100%までの組み合わせである。

【0048】窒素分圧を調整するために、この両ガスの組み合わせにアルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを混合しても何等支障はない。中性あるいは還元性雰囲気とするのは、鋼中Alの減少防止及び、鋼中の珪素を酸化させて表面にSiO<sub>2</sub>を造らない、あるいは増加させないためである。なお、二次再結晶完了後、純化及び鋼板表面の鏡面化を完全にするために水素濃度を上げ、1200℃付近で数時間保持することは、極めて有効である。

【0049】仕上げ焼鈍における二次再結晶可能な温度までの昇温速度は、高速であればあるほどインヒビターの劣化が少なく好都合であった。昇温速度15℃/Hr未満では、インヒビターの劣化が著しく二次再結晶時に必要なインヒビターが十分確保されず、十分な二次再結晶が得られなかった。本発明の主旨の一つである高い磁束密度を得るという点では、50℃/Hr以上の昇温速度が望ましい。

【0050】以下、本発明の実施態様を述べる。

Si: 2.0~4.8重量%、酸可溶性Al: 0.008~0.05重量%、N≤0.010重量%、残部Fe及び不可避的不純物からなる溶鋼を、通常の工程で、もしくは連続鑄造して熱延鋼板あるいは熱延鋼帯とする。この熱延鋼板あるいは熱延鋼帯は、750~1200℃の温度域で、30秒~30分間磁束密度向上のための焼鈍が行われる。続いて、これらの熱延鋼板あるいは熱延鋼帯は冷間圧延される。

【0051】冷間圧延は、特公昭40-15644号公報に開示されているように最終冷間圧延率80%以上とする。冷間圧延後の材料は、通常鋼中の炭素を除去するために湿水雰囲気中で、750~900℃の温度域で一次再結晶焼鈍される。この時、脱炭、一次再結晶と共に、鋼板表面には酸化層が形成される。この酸化層は、湿水雰囲気すなわち水分の入った雰囲気の水分量の程度（通常、露点で表す）によるが、いわゆる内部酸化層を形成し鋼板表面から0.1~6.0μmの厚さになり、

ここには酸化物として主にSiO<sub>2</sub>が存在する。

【0052】なお、一次再結晶焼鈍時形成される酸化物の酸素量の80~90%以上は、SiO<sub>2</sub>の形態をとっている。一次再結晶後の鋼板、あるいは鋼帯は、極限の磁気特性を追求する時は表面の酸化層が除去される。前記するように若干磁気特性が悪くてもよい場合は、この工程は省かれる。この選択は費用と特性の観点からなされる。

【0053】酸化膜除去方法は、前記の通り物理的及び化学的方法があるが、一般に酸洗によって行われる。鋼板表面の酸化層除去に先だてインヒビター強化のためアンモニアによる窒化処理を行うことは磁束密度向上に極めて有効である。

【0054】次に一次再結晶板は、アルミナを主体とし防錆剤を含む焼鈍分離剤を水スラリーとして塗布されて仕上げ焼鈍炉に入る。焼鈍雰囲気を中性あるいは還元性として15℃/Hr以上の昇温速度で1200℃まで加熱し、該温度で、純化及び鏡面化のために100%水素に切り替えられて、約20時間保持される。なお、窒素分圧調整のためアルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを混合することは何等差し障りない。

【0055】二次再結晶完了後、純化のため100%水素で高温（約1200℃）保持される。仕上げ焼鈍終了後、レーザービーム照射等の磁区細分化処理を行い、さらに張力コーティング処理を行う。

【0056】

【実施例】

実施例1

Si: 3.2重量%、酸可溶性Al: 0.028重量%、N: 0.008重量%、Mn: 0.13重量%、S: 0.008重量%、C: 0.05重量%、残部Fe及び不可避的不純物からなる珪素熱延鋼帯を1100℃で2分間焼鈍した後、冷間圧延し、0.18mm厚とした。これらの冷延板を脱炭を兼ねるために湿水雰囲気とした焼鈍炉で820℃で2分間焼鈍し、一次再結晶させた。次に二次再結晶を安定化させるために、アンモニア雰囲気中で窒化処理を行い、全窒素量を190ppmとし、インヒビターを強化した。

【0057】その後、①フッ酸の混合した硫酸水溶液で鋼板表面に生成している酸化層を除去し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にトリエタノールアミン: 0.02%添加した焼鈍分離剤を水スラリー状態で塗布した、②そのまま、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にトリエタノールアミン: 0.02%添加した焼鈍分離剤を水スラリー状態で塗布した、③そのまま、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 100%の焼鈍分離剤を水スラリー状態で塗布した。

【0058】これら3種の材料を、1200℃まで、25%N<sub>2</sub>-75%H<sub>2</sub>雰囲気、50℃/Hrの昇温速度を保ちながら昇温し、1050℃まで昇温し、該温度で10時間保持し、さらに50℃/Hrの昇温速度で120



0℃まで昇温した。1200℃到達後、100%水素とし該温度で20時間保持した。仕上げ焼鈍終了後、レーザービームを照射し、リン酸-クロム酸系の張力コーティング処理を行った。得られた製品の特性は、表1の通\*

\*りである。  
【0059】  
【表1】

表面状態 焼鈍分離剤	仕上げ焼鈍後 表面状態	磁束密度 (B <sub>R</sub> ) (tesla)	鉄 損 (W <sub>13/50</sub> ) (w/kg)	備 考
①	平滑面 (鏡面)	1. 9 5	0. 2 6	本発明
②	平滑面 (鏡面)	1. 9 4	0. 3 0	本発明
③	平滑面 (鏡面) 但し少しくもり	1. 9 3	0. 3 3	比較例

【0060】なお、比較例③の仕上げ焼鈍後の表面状態を平滑面 (鏡面) と表中に記したが、表面は金属色を示しているが鈍い光沢で、いわゆるダルと称される表面であった。

#### 【0061】実施例2

Si: 3. 2重量%、酸可溶性Al: 0. 027重量%、N: 0. 008重量%、Mn: 0. 13重量%、S: 0. 007重量%、C: 0. 05重量%、残部Fe及び不可避的不純物からなる珪素熱延鋼帯を1100℃で2分間焼鈍した後、冷間圧延し、0. 15mm厚とした。これらの冷延板を脱炭を兼ねるために湿水雰囲気とした焼鈍炉で820℃で2分間焼鈍し、一次再結晶させた。次に二次再結晶を安定化させるために、アンモニア雰囲気中で窒化処理を行い、全窒素量を170ppmとし、インヒビターを強化した。

【0062】その後、フッ酸の混合した硫酸で鋼板表面に生成している酸化層を除去し、①Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に無水クロム酸: 0. 1%を添加した焼鈍分離剤を水スラリー状態で塗布し、1200℃まで、100%H<sub>2</sub> 雰囲気で、※

※②Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に無水クロム酸: 0. 1%を添加した焼鈍分離剤を水スラリー状態で塗布し、1200℃まで、5%N<sub>2</sub>-95%H<sub>2</sub> 雰囲気で、③Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に無水クロム酸: 0. 1%を添加した焼鈍分離剤を水スラリー状態で塗布し、1200℃まで、75%N<sub>2</sub>-25%H<sub>2</sub> 雰囲気で、さらに比較のため④Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 100%の焼鈍分離剤を水スラリーで塗布し、1200℃まで、5%N<sub>2</sub>-95%H<sub>2</sub> 雰囲気で、50℃/Hrの昇温速度を保ちながら昇温し、1050℃まで昇温し、該温度で、10時間保持し、さらに50℃/Hrの昇温速度で1200℃まで昇温した。

【0063】1200℃到達後、100%水素とし、該温度で20時間保持した。仕上げ焼鈍終了後、レーザービームを照射し、リン酸-クロム酸系の張力コーティング処理を行った。得られた製品の特性は、表2の通りである。

【0064】  
【表2】

焼鈍分離剤 仕上げ焼鈍 雰囲気	仕上げ焼鈍後 表面状態	磁束密度 (B <sub>R</sub> ) (tesla)	鉄 損 (W <sub>13/50</sub> ) (w/kg)	備 考
①	平滑面 (鏡面)	1. 9 4	0. 2 9	本発明
②	平滑面 (鏡面)	1. 9 5	0. 2 5	本発明
③	平滑面 (鏡面)	1. 9 5	0. 2 4	本発明
④	平滑面 (鏡面) 但し少しくもり	1. 9 4	0. 3 0	比較例

【0065】なお、比較例④の仕上げ焼鈍後の表面状態を平滑面 (鏡面) と表中に記したが、表面は金属色を示しているが鈍い光沢で、いわゆるダルと称される表面であった。

#### 【0066】実施例3

Si: 3. 2重量%、酸可溶性Al: 0. 030重量

★%、N: 0. 007重量%、Mn: 0. 16重量%、S: 0. 008重量%、C: 0. 05重量%、残部Fe及び不可避的不純物からなる珪素熱延鋼帯を1100℃で2分間焼鈍した後、冷間圧延し、0. 15mm厚とした。これらの冷延板を脱炭を兼ねるために湿水雰囲気とした焼鈍炉で850℃で2分間焼鈍し、一次再結晶させ



た。次に二次再結晶を安定化させるために、アンモニア雰囲気中で窒化処理を行い、全窒素量を200ppmとし、インヒビターを強化した。

【0067】その後、フッ酸の混合した硫酸で鋼板表面に生成している酸化層を除去し、①Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（アルミナ）：100%からなる焼鈍分離剤、②Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（アルミナ）にトリエタノールアミン：0.01%を添加した焼鈍分離剤、③Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（アルミナ）にトリエタノールアミン：0.02%を添加した焼鈍分離剤、④Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（アルミナ）にトリエタノールアミン：0.10%を添加した焼鈍分離剤、⑤Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（アルミナ）にトリエタノールアミン：1.0%を添加した焼鈍分離剤、⑥Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（アルミナ）にトリエタノールアミ

\*ン：2.0%を添加した焼鈍分離剤を水スラリー状態で塗布した。

【0068】これらの材料を、75%N<sub>2</sub> - 25%H<sub>2</sub> 雰囲気で、50℃/Hrの昇温速度を保ちながら昇温し、1050℃まで昇温し、該温度で、10時間保持し、さらに、50℃/Hrの昇温速度で1200℃まで昇温した。1200℃到達後、100%水素とし、該温度で20時間保持した。仕上げ焼鈍終了後、レーザービームを照射し、リン酸-クロム酸系の張力コーティング処理を行った。得られた製品の特性は、表3の通りである。

【0069】

【表3】

焼鈍分離剤	仕上げ焼鈍後 表面状態	磁束密度 (B <sub>s</sub> ) (tesla)	鉄損 (W <sub>13/50</sub> ) (w/kg)	備考
①	平滑面（鏡面） 但し少しくもり	1.95	0.30	比較例
②	平滑面（鏡面）	1.95	0.25	本発明
③	平滑面（鏡面）	1.96	0.23	本発明
④	平滑面（鏡面）	1.94	0.26	本発明
⑤	平滑面（鏡面）	1.94	0.26	本発明
⑥	平滑面（鏡面）	1.95	0.24	本発明

【0070】なお、比較例①の仕上げ焼鈍後の表面状態を平滑面（鏡面）と表中に記したが、表面は金属色を示しているが鈍い光沢で、いわゆるダルと称される表面であった。

#### 【0071】実施例4

実施例3における一次再結晶板を、二次再結晶を安定化させるために、アンモニア雰囲気中で窒化処理を行い、全窒素量を210ppmとし、インヒビターを強化した。

【0072】その後、フッ酸の混合した硫酸で鋼板表面に生成している酸化層を除去し、①Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（アルミナ）にアミン系の気化性防錆剤を0.1%添加した焼鈍分離剤を静電塗布し、100%H<sub>2</sub> 雰囲気中で、②Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（アルミナ）にアミン系の気化性防錆剤を0.1%添加した焼鈍分離剤を静電塗布し、5%N<sub>2</sub> - 95%H<sub>2</sub> 雰囲気中で、③Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（アルミナ）にアミン系の気※

※化性防錆剤を0.1%添加した焼鈍分離剤を静電塗布し、75%N<sub>2</sub> - 25%H<sub>2</sub> 雰囲気中で、さらに比較のため、④Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（アルミナ）：100%の焼鈍分離剤を静電塗布し、75%N<sub>2</sub> - 25%H<sub>2</sub> 雰囲気中で、50℃/Hrの昇温速度を保ちながら昇温し、1050℃まで昇温し、該温度で、10時間保持し、さらに、50℃/Hrの昇温速度で1200℃まで昇温した。

【0073】1200℃到達後、100%水素とし、該温度で20時間保持した。仕上げ焼鈍終了後、レーザービームを照射し、リン酸-クロム酸系の張力コーティング処理を行った。得られた製品の特性は、表4の通りである。

【0074】

【表4】

15		16		
焼鈍分離剤 仕上げ焼鈍 雰囲気	仕上げ焼鈍後 表面状態	磁束密度 (B <sub>s</sub> ) (tesla)	鉄 損 (W <sub>13/50</sub> ) (w/kg)	備 考
①	平滑面 (鏡面)	1.93	0.29	本発明
②	平滑面 (鏡面)	1.95	0.24	本発明
③	平滑面 (鏡面)	1.96	0.24	本発明
	平滑面 (鏡面)			
④	平滑面 (鏡面) 但し少しくもり	1.94	0.31	比較例

【0075】なお、比較例④の仕上げ焼鈍後の表面状態を平滑面 (鏡面) と表中に記したが、表面は金属色を示しているが鈍い光沢で、いわゆるダルと称される表面であった。

#### 【0076】実施例5

実施例3における一次再結晶板を、二次再結晶を安定化させるために、アンモニア雰囲気中で窒化処理を行い、全窒素量を200ppmとし、インヒビターを強化した。

【0077】その後、フッ酸の混合した硫酸で鋼板表面に生成している酸化層を除去し、①Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (アルミナ) にアミン系の気化性防錆剤を0.1%添加した焼鈍分離剤を静電塗布し、100%H<sub>2</sub> 雰囲気中で、②Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (アルミナ) にアミン系の気化性防錆剤を0.1%添加した焼鈍分離剤を静電塗布し、5%N<sub>2</sub> - 95%H<sub>2</sub> 雰囲気中で、③Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (アルミナ) にアミン系の気\*

\* 化性防錆剤を0.1%添加した焼鈍分離剤を静電塗布し、75%N<sub>2</sub> - 25%H<sub>2</sub> 雰囲気中で、さらに比較のため、④Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (アルミナ) : 100%の焼鈍分離剤を静電塗布し、75%N<sub>2</sub> - 25%H<sub>2</sub> 雰囲気中で、50℃/Hrの昇温速度を保ちながら昇温し、1050℃まで昇温し、該温度で、焼鈍雰囲気を100%N<sub>2</sub> とし10時間保持した。

20 【0078】さらに、10時間の保持終了後、焼鈍雰囲気を水素100%とし、50℃/Hrの昇温速度で1200℃まで昇温し、該温度で20時間保持した。仕上げ焼鈍終了後、レーザービームを照射し、リン酸-クロム酸系の張力コーティング処理を行った。得られた製品の特性は、表5の通りである。

【0079】

【表5】

焼鈍分離剤 仕上げ焼鈍 雰囲気	仕上げ焼鈍後 表面状態	磁束密度 (B <sub>s</sub> ) (tesla)	鉄 損 (W <sub>13/50</sub> ) (w/kg)	備 考
①	平滑面 (鏡面)	1.95	0.26	本発明
②	平滑面 (鏡面)	1.96	0.24	本発明
③	平滑面 (鏡面)	1.96	0.23	本発明
④	平滑面 (鏡面) 但し少しくもり	1.94	0.30	比較例

【0080】なお、比較例④の仕上げ焼鈍後の表面状態を平滑面 (鏡面) と表中に記したが、表面は金属色を示しているが鈍い光沢で、いわゆるダルと称される表面であった。

#### 【0081】

【発明の効果】本発明により、磁束密度が高く、磁気特性を阻害する要因である鋼板表面の凹凸の小さい (鏡面である) 方向性電磁鋼板が容易に得られ、レーザービーム照射処理等の磁区細分化、張力コーティング処理によ※

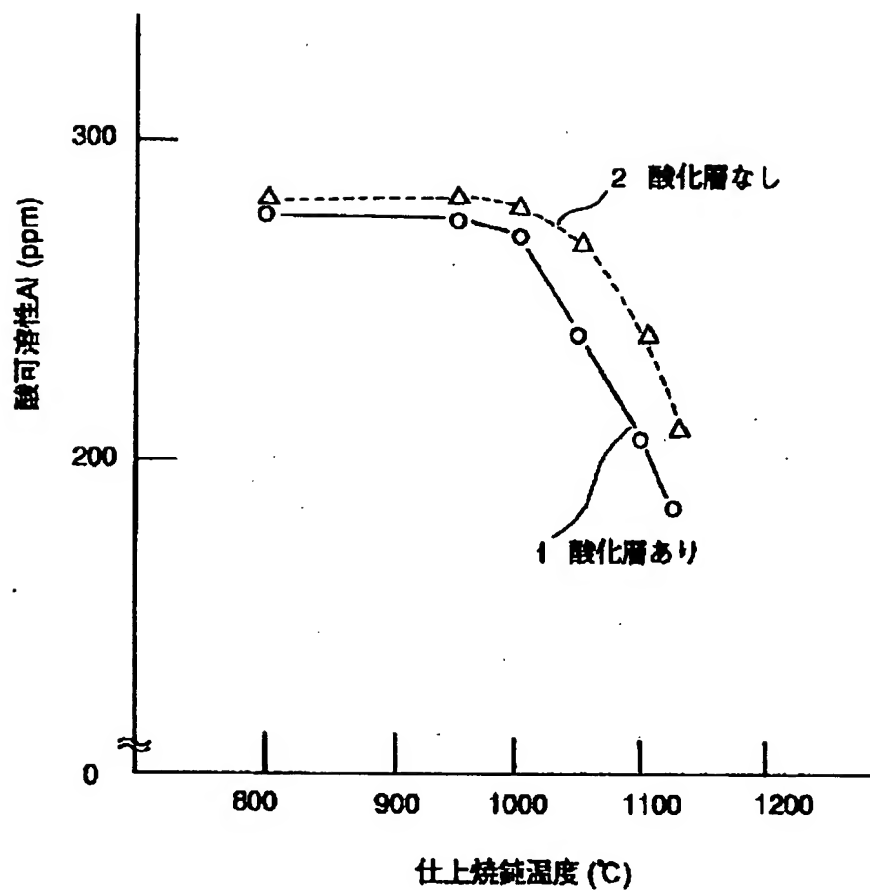
※り極めて低鉄損の磁気材料が提供された。この方向性電磁鋼板の製造に当たっては鋼板の鏡面化処理が通常の仕上げ焼鈍炉中で行われるため、極めて容易であり、工業上の価値は絶大である。

【図面の簡単な説明】

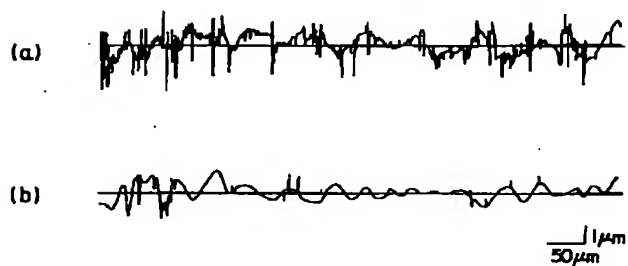
【図1】仕上げ焼鈍中の鋼板のインヒビター (酸可溶性Al) の変化を示す図表である。

【図2】 (a) 及び (b) は鋼板表面の光触針式粗度計の測定図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 牛神 義行  
 富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社技  
 術開発本部内